

DERWENT-ACC-NO: 1992-256392

DERWENT-WEEK: 199829

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Information recording medium used for video or  
audio discs - has recording layer contg. cyanine  
based pigment with benzoin dolenine skeleton on substrate  
covered with metal reflective layer

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0197090 (July 24, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 04175188 A</u>	June 23, 1992	N/A
016 B41M 005/26		
JP 2736563 B2	April 2, 1998	N/A
018 B41M 005/26		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 04175188A	N/A	1990JP-0231933
August 31, 1990		
JP 2736563B2	N/A	1990JP-0231933
August 31, 1990		
JP 2736563B2	Previous Publ.	JP 4175188
N/A		

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

RELATED-ACC-NO: 1998-325557

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04175188A

BASIC-ABSTRACT:

A recording layer in which information may be recorded by layer beams is provided on a substrate. A metal reflective layer is provided on the recording

layer. The recording layer contains a cyanine-based pigment having a benzoin skeleton of formula (I), (where, R1 - R3 = alkyl gps. which may have a substit.); Y = a methyl gp., ethyl gp., or benzyl gp.; Xn-1 = an anion; n = 1 - 3; R2 and R3 together may form a ring).

Information is recorded by irradiating laser beams having an oscillating wavelength of 750-850 nm the the recording layer from the substrate while rotating the information recording medium.

USE/ADVANTAGE - The information recording medium is used for a video disc, audio disc, large-capacity static image, or large-capacity computer disc memory. The method records information on the medium. The medium has superior carrier to noise ratio, degree of modulation, and high reflectance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: INFORMATION RECORD MEDIUM VIDEO AUDIO DISC RECORD LAYER CONTAIN

CYANINE BASED PIGMENT BENZOIN SKELETON SUBSTRATE COVER  
METAL  
REFLECT LAYER

ADDL-INDEXING-TERMS:  
LASER BEAM

DERWENT-CLASS: E23 G06 L03 P75 T03 W04

CPI-CODES: E25-B; G06-A; G06-C06; G06-D07; G06-F05; L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B1; W04-C01B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

D014	D016	D019	E160	E199	G010	G100	H1	H181	H2
H201	H581	H582	H598	H599	H601	H609	H684	H689	H7
H720	H725	K0	L7	L721	M1	M123	M126	M129	M135
M139	M210	M211	M212	M213	M214	M215	M216	M220	M221
M222	M223	M224	M225	M226	M231	M232	M233	M240	M271
M272	M273	M281	M282	M283	M312	M313	M315	M321	M322
M332	M333	M334	M342	M343	M344	M362	M383	M391	M392
M412	M512	M520	M530	M531	M540	M640	M650	M781	M903

M904 Q346 Q454 R043 W003 W030 W233 W334  
Ring Index  
02933  
Markush Compounds  
199231-E1001-U

Chemical Indexing M4 \*02\*

Fragmentation Code  
D014 D019 D041 D049 E160 E199 G030 G039 G052 G553  
G599 H1 H181 H2 H201 H7 H720 H725 K0 L7  
L721 M1 M126 M135 M210 M211 M273 M282 M315 M321  
M333 M343 M412 M512 M520 M530 M542 M640 M781 M903  
M904 Q346 Q454 R043 W003 W030 W233 W334  
Ring Index  
02933 40653  
Markush Compounds  
199231-E1002-U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-114368  
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-195655

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-175188

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月23日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

A

7215-5D  
8305-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全16頁)

⑭ 発明の名称 情報記録媒体および光情報記録方法

⑰ 特 願 平2-231933

⑱ 出 願 平2(1990)8月31日

優先権主張 ⑲ 平2(1990)7月24日 ⑳ 日本(JP) ㉑ 特願 平2-197090

⑳ 発 明 者 小 林 孝 史 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内㉑ 発 明 者 沢 野 充 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内㉒ 発 明 者 稲 垣 由 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内㉓ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社㉔ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男  
最終頁に続く

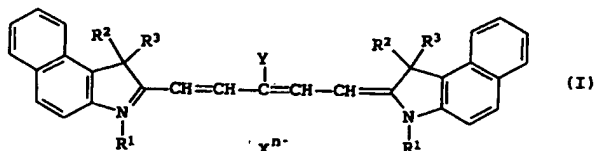
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

情報記録媒体および光情報記録方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上に、下記の一般式(I):



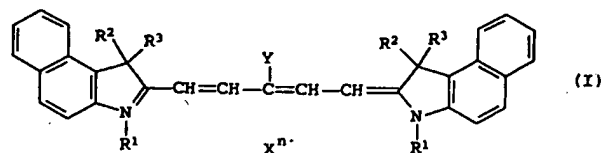
[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基を表わし、Yはメチル基、エチル基またはベンジル基を表わし、X<sup>n+</sup>は陰イオンを表わし、nは1、2または3を表わし、そしてR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は、互いに連結して環を形成していても良い。]

により表わされるベンゾインドレニン骨格を有するシアニン系色素を含むレーザーにより情報の記録が可能な記録層が設けられ、そして該記録層上

に金属からなる反射層が設けられてなる情報記録媒体。

2. 上記基板上に、プレグループが形成され、且つ該プレグループの深さが1500~2000Åの範囲にあり、その半値幅が0.2~0.9μmの範囲にある請求項第1項記載の情報記録媒体。

3. 基板上に、下記の一般式(I):



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基を表わし、Yはメチル基、エチル基またはベンジル基を表わし、X<sup>n+</sup>は陰イオンを表わし、nは1、2または3を表わし、そしてR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は、互いに連結して環を形成していても良い。]

により表わされるベンゾインドレニン骨格を有するシアニン系色素を含むレーザーにより情報の記録が可能で記録層が設けられ、そして該記録層上に反射層が設けられてなる情報記録媒体を回転させながら、基板側から該記録層に、発振波長が750～850nmの範囲内にあるレーザーを照射することにより情報を記録することからなる光情報記録方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の分野〕

本発明は、高エネルギー密度のレーザービームを用いて情報の書き込みが可能な情報記録媒体および光情報記録方法に関するものである。

#### 〔発明の技術的背景〕

近年において、レーザー光等の高エネルギー密度のビームを用いる情報記録媒体が開発され、実用化されている。この情報記録媒体は光ディスクと称され、ビデオ・ディスク、オーディオ・ディスク、さらには大容量静止画像ファイルおよび大容量コンピュータ用ディスク・メモリなどとして

再生される。

このような情報記録媒体の記録層を形成する記録材料として上記のように金属類や色素等が知られている。色素を用いた情報記録媒体は、金属等の記録材料に比べて高感度であるなど記録媒体自体の特性において長所を有する他に、記録層を塗布法により簡単に形成することができるという製造上の大きな利点を有している。しかしながら、色素からなる記録層は、一般に反射率が低い、再生信号のC/Nが低い等の特性上の問題、および色素記録層が光の照射により経時的に劣化し易いなどの欠点を有している。

上記反射率およびC/Nが向上した色素からなる記録層として、特開昭64-40382号公報にベンゾインドレニン骨格（インドレニン骨格にベンゼン環が縮合した構造）を有するシアニン系色素からなる記録層を有する光ディスクが開示されている。上記公報には、ベンゾインドレニン骨格を有するシアニン系色素の中でも、二つのベンゾインドレニン骨格を連結するメチン鎖が、無置

使用されている。

DRAW (Direct Read After Write)型の光ディスクは基本構造として、ガラス、合成樹脂などからなる円盤状の基板と、この上に設けられたBi、Sn、In、Te等の金属または半金属；またはシアニン系、金属錯体系、キノロン系等の色素からなる記録層とを有する。なお、記録層が設けられる側の基板表面には、基板の平面性の改善、記録層との接着力の向上あるいは光ディスクの感度の向上などの点から、高分子物質からなる中間層が設けられる場合がある。光ディスクへの情報の書き込みはレーザービームをこの光ディスクに照射することにより行なわれ、記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的な変化（たとえば、ビットの生成）が生じてその光学的特性を変えることにより情報が記録される。情報の読み取りもまた、レーザービームを光ディスクに照射することにより行なわれ、記録層の光学的特性の変化に応じた反射光または透過光を検出することにより情報が

換のメチン基が五個からなるジカルボシアニン系色素が開示されている。しかしながら、本発明者等の検討によると、このような色素記録層を有する情報記録媒体は、C/Nについては比較的良好なものであるが、反射率、さらに耐光性については満足できるものではない。

反射率を高くするため、色素記録層の上にさらに反射層を設けることが一般的に行なわれている。このような例が、日経エレクトロニクス（107頁、1989年1月23日発行）に記載されており、これによると上記記録媒体の記録層に用いられている色素は不明であるが、その記録方法が、色素記録層のレーザーの吸収により色素が融解され、これに伴ってプラスチック基板が加熱されて該基板が記録層側に盛り上ってビットが形成されることによって行なわれるとの開示がなされている。この反射層は金の蒸着膜である。そしてEPC特許公開公報0353393号には、この反射層付き光ディスクの色素記録層に、上記ベンゾインドレニン骨格を有するシアニン色素を用

いることが開示されている。これにより、比較的C/Nも高く、向上した反射率を有する光ディスクを得ることができる。

DRAW型光ディスクでも、CDフォーマット信号の高密度記録では(CD-DRAW)、定線速度1.2~1.4m/秒という遅い速度で上記信号の記録を行なう必要があり、その際記録した信号を市販のCDプレーヤーで再生することが要求されている。CDプレーヤーで再生するには光ディスクの反射率が少なくとも70%以上あることが望ましい。しかしながら、本発明者等の検討によると、上記ベンゾインドレニン骨格を有するシアニン色素の記録層と反射層を有する光ディスクにCDフォーマット信号を記録しても、CDプレーヤーによっては再生が出来ないものがあった。さらに、記録層の耐光性を向上させるために上記のような色素にジインモニウム、アミニウム、金属錯体系の色素を添加する場合があります、この時の記録層の反射率は一般に低下する傾向があることから、高い反射率と優れた耐光性の両方を

得ることは難しいことが判明した。

従って、上記CD-DRAWとして記録再生特性に優れ且つ反射率の顕著に高い(80%前後)の光ディスクの出現が望まれる。

#### [発明の目的]

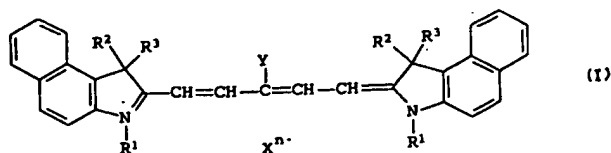
本発明は、記録層およびその上に反射層を有する情報記録媒体であって、C/Nおよび反射率が顕著に向上した情報記録媒体を提供することを目的とする。

また本発明は、記録層およびその上に反射層を有する情報記録媒体であって、C/Nおよび反射率が顕著に向上し且つ耐光性に優れた情報記録媒体を提供することを目的とする。

さらに本発明は、記録層およびその上に反射層を有する情報記録媒体であって、C/N、反射率さらに感度が顕著に向上した情報記録媒体を提供することを目的とする。

#### [発明の要旨]

本発明は、基板上に、下記の一般式(I)：



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、Yはメチル基、エチル基またはベンジル基を表わし、X<sup>n</sup>は陰イオンを表わし、nは1、2または3を表わし、そしてR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は、互いに連結して環を形成していても良い。]

により表わされるベンゾインドレニン骨格を有するシアニン系色素を含むレーザーにより情報の記録が可能な記録層が設けられ、そして該記録層上に金属からなる反射層が設けられてなる情報記録媒体にある。

さらに、該情報記録媒体は、情報記録媒体を回転させながら、基板側から該記録層に、発振波長が750~850nmの範囲内にあるレーザーを

照射することにより情報を記録することからなる光情報記録方法に有利に利用することができる。

上記本発明の情報記録媒体の好ましい態様は下記のとおりである。

- 1) 上記一般式(I)のR<sup>1</sup>が、置換基を有していてもよい炭素原子数1~4のアルキル基であることを特徴とする上記情報記録媒体。
- 2) 上記一般式(I)のR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>が、それぞれ炭素原子数1~4の無置換のアルキル基であることを特徴とする上記情報記録媒体。
- 3) 上記一般式(I)のX<sup>n</sup>が、ハロゲンイオン、スルホネートイオン、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、金属錯体イオンまたはリン酸イオンであることを特徴とする上記情報記録媒体。
- 4) 上記基板上に、プレグループが形成されている上記情報記録媒体。
- 5) プレグループの深さが300~2000Åの範囲にあり、その半値幅が0.2~0.9μmの範囲にある上記4)の情報記録媒体。
- 6) プレグループの深さが1500~2000

$\lambda$  の範囲にあり、その半値幅が  $0.2 \sim 0.9 \mu\text{m}$  の範囲にある上記4) の情報記録媒体。

7) 上記基板の材料がプラスチックであることを特徴とする上記情報記録媒体。

8) 上記金属が Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al およびステンレス鋼からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記情報記録媒体。

上記本発明の光情報記録方法の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 該媒体の回転が、 $1.2 \sim 1.4 \text{ m/秒}$  の定線速度にて行なわれることを特徴とする上記光情報記録方法。

2) 該情報が、CD フォーマットの EFM 信号であることを特徴とする上記光情報記録方法。

#### [発明の効果]

上記一般式(1)で表わされるベンゾインドレニン骨格を有する特定のシアニン系色素からなる記録層が基板上に設けられ、さらに該記録層上に金属からなる反射層が積層された本発明の光ディ

スクは、C/N、変調度等の記録再生特性において優れているだけでなく、反射率も顕著に高いものである。

また、本発明の光ディスクは、反射率が顕著に高いので、耐光性を向上させるために記録層の反射率を低下させ易いクエンチャー等を添加しても高水準の反射率を維持することができる。従って、耐光性に優れかつ高い反射率を有する光ディスクを得ることができる。

また、特に上記のように  $1500 \sim 2000 \text{ \AA}$  の深い溝のプレグループを有する基板上に本発明の色素層およびその上に反射層を設けた場合、反射率をほとんど低下させることなく感度を向上させることができる。

さらに、得られる光ディスクは反射率が顕著に高いので、CD フォーマットの EFM 信号を記録して市販の CD プレーヤーにて再生が可能であるため、CD-DRAW として有用である。

#### [発明の詳細な記述]

本発明の情報記録媒体は、基板上に、上記一般

式(1)で表わされるベンゾインドレニン骨格を有するシアニン系色素を含む記録層が設けられ、該記録層上に反射層が設けられた基本構成を有する。

本発明の基板は、従来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。本発明の基板材料として、例えばガラス；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができ、所望により併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中で、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質の防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としてはたとえば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレ

本発明者等は、上記反射層付き光ディスクの記録層に使用できる色素であって、得られる光ディスクが高い C/N などの優れた記録再生特性および高い反射率を示すような新規な色素を求めて鋭意検討を重ねてきた。その結果、上記一般式(1)で表わされるベンゾインドレニン骨格を有するシアニン系色素を記録層として用いることにより、その実現が可能であることが判明した。

すなわち、上記一般式(1)で表わされる本発明のシアニン色素は、その構造を変えることによりその吸収極大を短波長側にも長波長側にも変化させることが可能であるが、上記色素の多くは、一般のレーザー光の発振波長である  $780 \text{ nm}$  前後の波長帯域で、反射率が高く、そして C/N および変調度も高いという特性を示すことが明らかとなった。

ン・無水マレイナト共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの有機物質を幸けることができる。

下塗層は、たとえば上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005~20 $\mu$ mの範囲にあり、好ましくは0.01~10 $\mu$ mの範囲である。

また、基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹

ブレグループ層の層厚は一般に0.05~100 $\mu$ mの範囲にあり、好ましくは0.1~50 $\mu$ mの範囲である。

本発明では、基板上に設けられるブレグループの深さは300~2000 $\text{\AA}$ の範囲が、その半値幅は0.2~0.9 $\mu$ mの範囲が好ましい。また、ブレグループの深さを1500~2000 $\text{\AA}$ の範囲にすることにより反射率をほとんど低下させることなく感度を向上させることができ、特に好ましい。従って、このような光ディスク（深いブレグループの基板に一般式（I）の色素の記録層および反射層が形成された）は、高い感度を有することから、低いレーザーパワーでも記録が可能となり、これにより安価な半導体レーザーの使用が可能となる、あるいは半導体レーザーの使用寿命を延ばすことができる等の利点を有する。

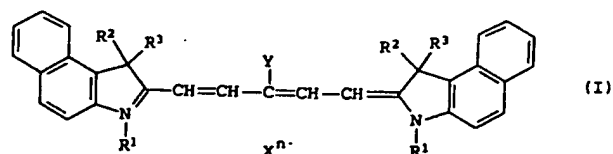
基板上には本発明の記録層が設けられる。

本発明の記録層は、下記的一般式（I）で表わされるベンゾインドレニン骨格を有するシアニン色素を含むことを特徴とする。

凸が形成されていることが好ましい。上記ポリカーボネートなどの樹脂材料を使用する場合は、樹脂材料を射出成形あるいは押出成形などにより直接基板上にグループが設けられることが好ましい。

またグループ形成を、ブレグループ層が設けることにより行なってもよい。ブレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。

ブレグループ層の形成は、まず精密に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線の照射により液層を硬化させて基板と液相とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することによりブレグループ層の設けられた基板が得られる。



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、 $Y$  はメチル基、エチル基またはベンジル基を表わし、 $X^{n-}$  は陰イオンを表わし、 $n$  は1、2または3を表わし、そして  $R^2$  と  $R^3$  は、互いに連結して環を形成していても良い。]

上記一般式（I）の  $R^1$  で表わされるアルキル基としては、好ましくは、置換されていても良い炭素原子数1~4のアルキル基で、さらに好ましくは無置換の炭素原子数1~4のアルキル基、最も好ましくはメチル基である。

上記一般式（I）の  $R^1$  で表わされるアルキル基の置換基としては、F、Clなどのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基



；メチルチオ基、エチルチオ基などのアルキルチオ基；アセチル基などのアシル基；アセトキシ基などのアシルオキシ基；ヒドロキシ基；エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；ビニル基などのアルケニル基；およびフェニル基などのアリール基を挙げることができる。上記置換基の好ましいものは、F、Clなどのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基およびメチルチオ基、エチルチオ基などのアルキルチオ基である。

上記一般式(I)の $R^2$ および $R^3$ で表わされるアルキル基としては、それぞれ一般に置換されていても良い炭素原子数1～4のアルキル基で、 $R^2$ と $R^3$ は、互いに連結して環を形成していても良く、好ましくは無置換の炭素原子数1～4のアルキル基で、 $R^2$ と $R^3$ は、互いに連結して環を形成していても良く、さらに好ましくはメチル基またはエチル基である。

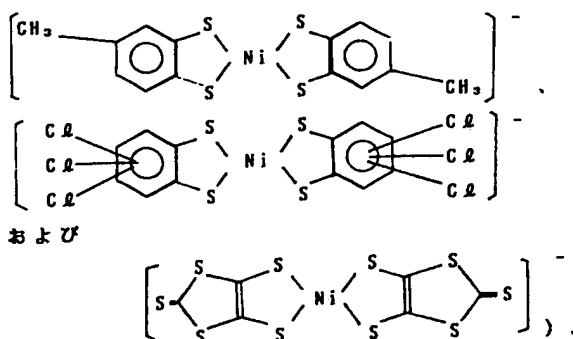
上記一般式(I)の $R^2$ および $R^3$ で表わされるアルキル基の置換基としては、F、Clなどの

ハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基などのアルキルチオ基；アセチル基などのアシル基；アセトキシ基などのアシルオキシ基；ヒドロキシ基；エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；ビニル基などのアルケニル基；およびフェニル基などのアリール基を挙げることができる。

上記一般式(I)のYで表わされる基として好ましくはメチル基およびベンジル基であり、特に好ましくはメチル基である。

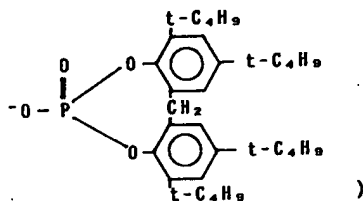
また、 $X^{n-}$ で表わされる陰イオンとして好ましいものとしては、

ハライドイオン(例えば、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ )、スルホネートイオン(例えば、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3OSO_3^-$ 、 $CH_3-C_6H_4SO_3^-$ 、ナフタレン-1,5-ジスルホネートイオン)、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $SbF_6^-$ 、金属錯体イオン(例えば、



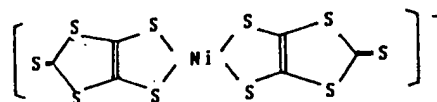
および

およびリン酸イオン(例えば、 $PF_6^-$ 、



を挙げることができる。

これらのうちで特に好ましい陰イオンは、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ および



であるが、合成の中間段階で使用される $I^-$ や $CH_3-C_6H_4SO_3^-$ が微量混入していても良い。

また、 $X^{n-}$ で表わされる陰イオンが、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ またはYの置換基として、スルホネート基などの陰イオンの形で存在して、分子内塩を形成していてもよい。

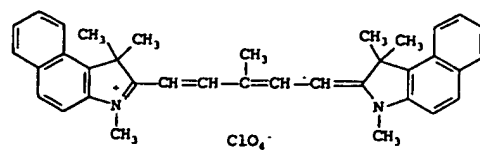
上記一般式(1)で表わされるベンゾインドレニン骨格を有する特定のシアニン系色素を用いて記録層を基板上に形成し、該記録層上にさらに反射層を設けた本発明の光ディスクは、高い反射率を示すと共に記録感度、C/N等の記録再生特性においても優れた特性を示す。上記ベンゾインドレニン骨格を有するシアニン系色素の記録層は、一般に極大吸収波長を710nm付近より短波長側に有し、記録または再生に用いられるレーザー光の発振波長である780nm前後の波長帯域では光の吸収が比較的小さく、該記録層上に反射層を設けた場合、得られる光ディスクの反射率が顕著に向上するとの特性を持っている。すなわち、

780 nm 前後の波長帯域では光の吸収が比較的小さく透過率が高いため、記録層を透過した光は反射層でほとんど反射することから、光ディスクの反射率が向上すると推定される。

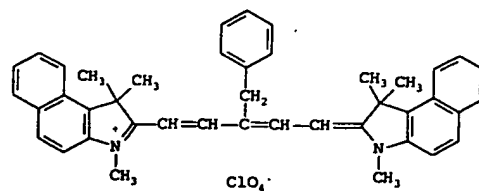
上記一般式で表わされる具体的な化合物の例としては以下の I-1 ~ I-24 を挙げることができる。

以下余白

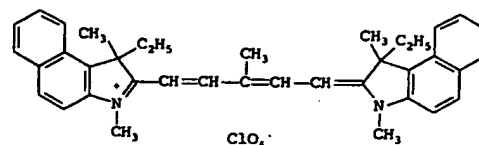
I-1



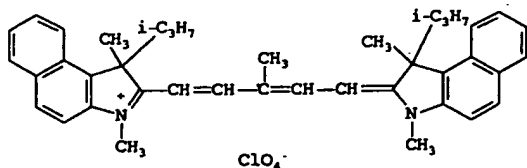
I-2



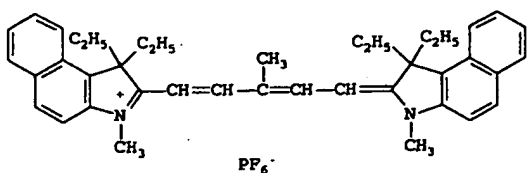
I-3



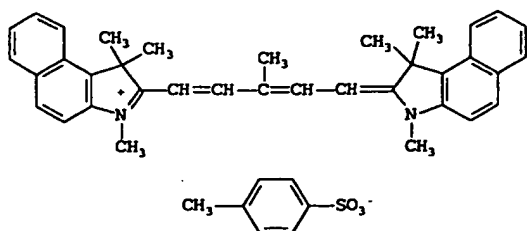
I-4



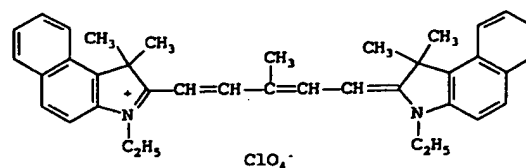
I-5



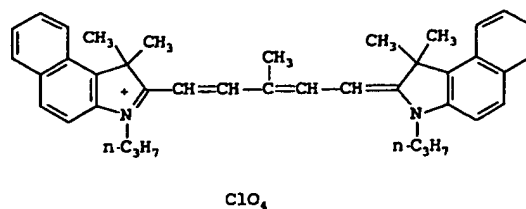
I-6



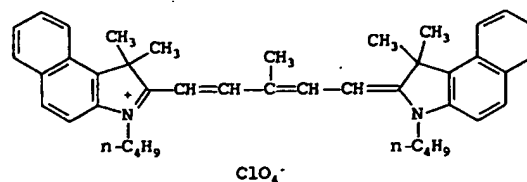
I-7



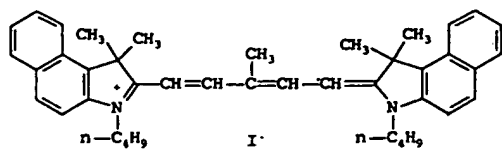
I-8



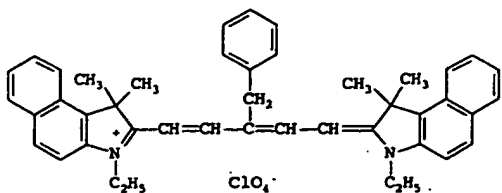
I-9



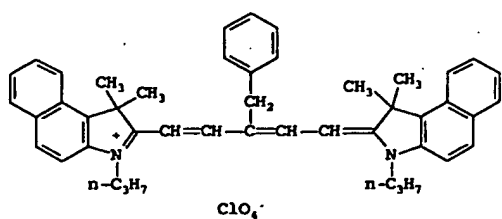
I-10



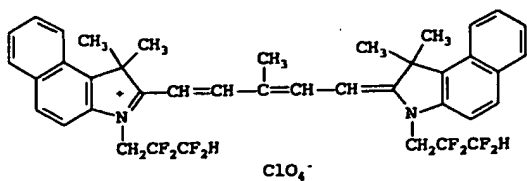
I-11



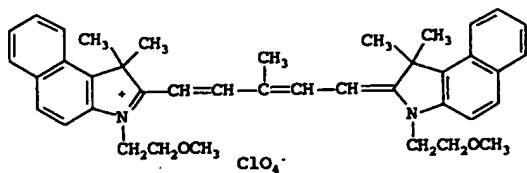
I-12



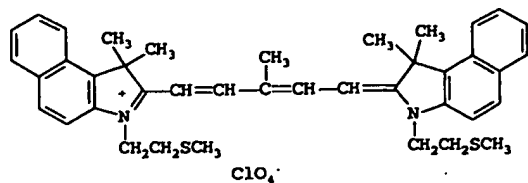
I-16



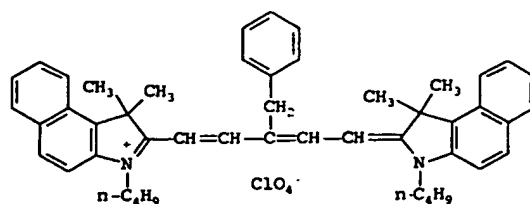
I-17



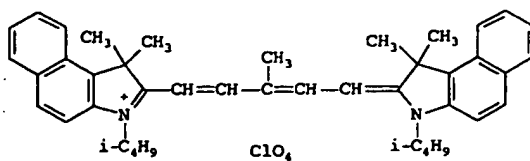
I-18



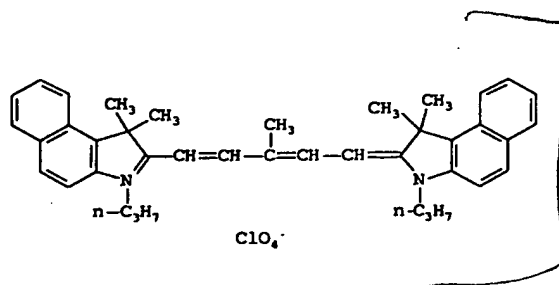
I-13



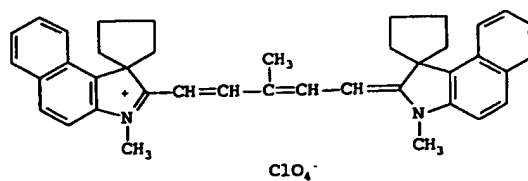
I-14



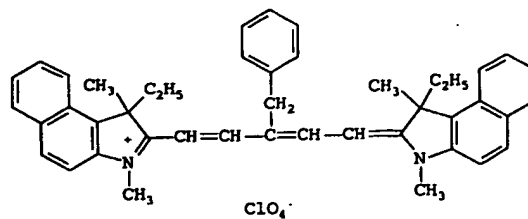
I-15



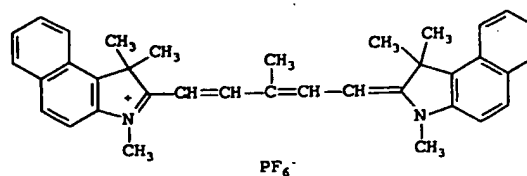
I-19



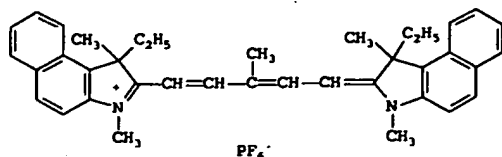
I-20



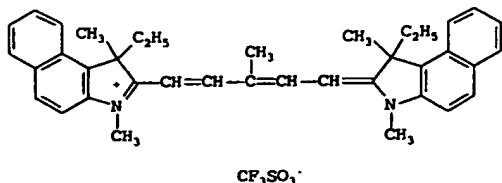
I-21



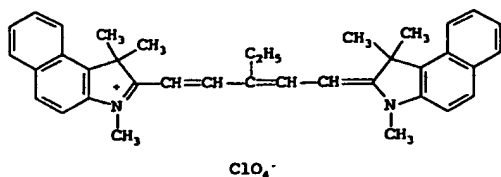
I-22



I-23



I-24



プロパン37gを滴下した。その後、1時間に互  
り加熱還流した後、溶媒を減圧下に留去し、残渣  
にメタノール500mlを加えた。不溶物を濾過  
した後、氷冷下に攪拌しながら60%過塩素酸水  
溶液20mlを加えた。生じた結晶を濾取し、3  
0gの色素I-1の粗結晶を得た。これをクロロ  
ホルムに溶解した後、メタノールで希釈し、さら  
にクロロホルムおよびメタノールを留去して色素  
I-1の結晶を得た。

収量：25.5g

融点：187-189℃

## 合成例2 (色素I-2の合成)

合成例1において、1,1,3,3-テトラエ  
トキシ-2-メチルプロパンの代わりに1,1,  
3,3-テトラエトキシ-2-ベンジルプロパン  
を用いる他は合成例1と同様にして色素I-2を  
得た。

融点：246-248℃

## 合成例3 (色素I-7の合成)

合成例1において、1,2,3,3-テトラメ

本発明の一般式(1)で表されるベンゾインド  
レニン骨格を有するシアニン系色素は、特開昭6  
4-40382号公報および特開昭64-403  
87号公報に記載された光ディスクの記録層に用  
いられる色素の一般式に含まれるものである。  
上記色素の一般的な合成方法や化学的挙動につ  
いては『ヘテロ環化合物の化学』(The Chemistry  
of Heterocyclic Compound) シリーズの『シアニ  
ン色素とその関連化合物』(Cyanine Dyes and  
Related Compound, John Wiley & Sons, New  
York, London; 1964発行)に記載されている。  
上記文献に、本発明の一般式(1)で表されるシ  
アニン系色素のうち好ましいものについては、そ  
の合成法が示されていないので以下に例を挙げて  
説明する。

## 合成例1 (色素I-1の合成)

1,2,3,3-テトラメチルベンゾ[e]-  
3H-インドリウムバタトルエンスルホネート  
40gにピリジン150mlを加え、加熱還流下  
に1,1,3,3-テトラエトキシ-2-メチル

チルベンゾ[e]-3H-インドリウムバタトル  
エンスルホネートの代わりに1-エチル-2,  
3,3-トリメチルベンゾ[e]-3H-インド  
リウムバタトルエンスルホネートを用いる他は合  
成例1と同様にして色素I-7を得た。

融点：221-233℃

## 合成例4 (色素I-8の合成)

合成例1において、1,2,3,3-テトラメ  
チルベンゾ[e]-3H-インドリウムバタトル  
エンスルホネートの代わりに1-プロピル-2,  
3,3-トリメチルベンゾ[e]-3H-インド  
リウムバタトルエンスルホネートを用いる他は合  
成例1と同様にして色素I-8を得た。

融点：230-234℃

## 合成例5 (色素I-9の合成)

合成例1において、1,2,3,3-テトラメ  
チルベンゾ[e]-3H-インドリウムバタトル  
エンスルホネートの代わりに1-ブチル-2,  
3,3-トリメチルベンゾ[e]-3H-インド  
リウムヨウ化物を用い、溶媒としてピリジンの他

に少量のエタノールを添加して加熱還流を行なった以外は合成例 1 と同様にして色素 1-9 を得た。

驗点：198-199℃

上記記録層の形成には、本発明の色素と共に耐光性を向上させるためにいわゆる一重項酸素クエンチャーとして知られている種々の色素、例えば下記的一般式（Ⅱ）、（Ⅲ）もしくは（Ⅳ）で表わされる化合物を併用することが好ましい。

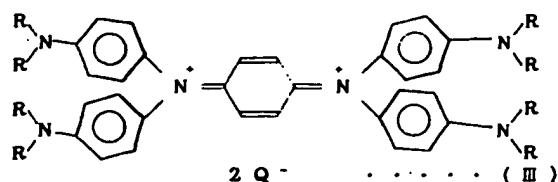


(ただし、[Cat]\*はテトラアルキルアンモニウムなどの非金属陽イオンを表わし、MはNiなどの遷移金属原子を表わし、ZおよびZ'は置換されていても良いベンゼン環、2-チオクソ-1,3-ジチオール環などの5ないし6員の芳香環もしくはヘテロ環を完成するための原子団を表わす)

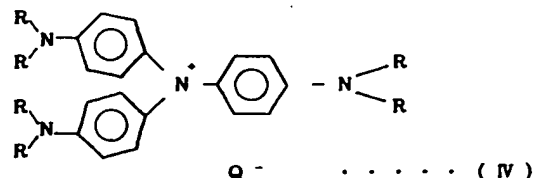
(I) の色素 100 重量部に対して 5 ~ 30 重量部が好ましい。

記録層の形成は、上記色素、さらに所望により  
上記クエンチャー、結合剤などを溶剤に溶解して  
塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に  
塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより  
行なうことができる。

本発明の色素層塗布液調製用の溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1，2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサノンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサノンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2，2，3，3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチル



〔式中Rは、置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、Qは一般式(1)のXで示したものと同一陰イオンを表わす〕



[式中 R は一般式 (Ⅲ) と同義の基を表わし、Q は一般式 (Ⅱ) と同義の陰イオンを表わす]

上記一般式(Ⅱ)、(Ⅲ)または(Ⅳ)で表わされるクエンチャーの具体例としては、PA-1006(三井東圧ファイン鋼)、IRG-023、IRG-022およびIRG-003(以上日本化薬鋼)などを挙げるができる。

上記クエンチャーの添加量は、上記一般式

エーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独または二種以上併用して適宜用いることができる。

塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

結合剤を使用する場合に結合剤としては、たとえばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド

樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子物質を挙げることができる。

記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤に対する色素の比率は一般に0.01～99%（重量比）の範囲にあり、好ましくは1.0～95%（重量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液の濃度は一般に0.01～10%（重量比）の範囲にあり、好ましくは0.1～5%（重量比）の範囲にある。

記録層は単層でも重層でもよいが、その層厚は一般に200～3000Åの範囲にあり、好ましくは500～2500Åの範囲にある。また、記録層は基板の片面のみならず両面に設けられていてもよい。

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。

反射層の層厚は一般には100～3000Åの範囲にある。

また、反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられてもよい。この保護層は、基板の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。

保護層に用いられる材料の例としては、SiO、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の無機物質；熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。

保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着層を反射層上および／または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによって

さらに、本発明の情報記録媒体は、上記記録層の上に、情報の再生時における反射率の向上の目的で、反射層が設けられる。

反射層の材料である光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属および半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼である。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せでまたは合金として用いてもよい。

反射層は、たとえば上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。

も形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。

保護層の層厚は一般には0.1～100μmの範囲にある。

本発明において、情報記録媒体は上述した構成からなる単板であってもよいが、あるいは更に上記構成を有する二枚の基板を記録層が内側となるように向い合わせ、接着剤等を用いて接合することにより、貼合せタイプの記録媒体を製造することもできる。あるいはまた、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一方に上記構成を有する基板を用いて、リング状内側スペーサとリング状外側スペーサとを介して接合することにより、エアースンドイッチタイプの記録媒体を製造することもできる。

本発明の情報記録媒体は上記のような方法で製造することができる。

このようにして得られる、反射率が極めて高く且つ記録再生特性にも優れた光ディスクは、耐光性を向上させるため一重項クエンチャーを添加しても所望の反射率を維持することができる。すなわち、上記クエンチャーを添加した場合には、一般に光ディスクの反射率は低下するが、本発明の情報記録媒体は反射率が80%前後と顕著に高いため、クエンチャーを添加しても高反射率を維持することができる。従って、高反射率を有し且つ耐光性に優れた光ディスクも得ることができる。

上記本発明の光情報記録方法は、上記情報記録媒体を用いて、例えば次のように行なわれる。

まず、情報記録媒体を定線速度(CDフォーマットの場合は1.2~1.4m/秒)または定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザー光などの記録用の光を照射する。この光の照射により、記録層と反射層との界面に空洞を

形成(空洞の形成は、記録層または反射層の変形、あるいは両層の変形を伴って形成される)するか、基板が肉盛り変形する、あるいは記録層に変色、会合状態の変化等により屈折率が変化することにより情報が記録されと考えられる。記録光としては750nm~850nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザービームが用いられる。

上記のように記録された情報の再生は、情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら半導体レーザー光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行なうことができる。

以下に、本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

以下余白

#### [実施例1]

前記一般式(I)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gを、2,2,3,3-テトラフロロプロパノール(構造式:  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )100ccに溶解して色素層塗布液を調製した。

トラッキングガイドが設けられた円盤状のポリカーボネート基板(外径:120mm、内径:15mm、厚さ:1.2mm、トラックピッチ:1.6 $\mu\text{m}$ 、グループの半値幅:0.5 $\mu\text{m}$ 、グループの深さ:900 $\text{\AA}$ )上に、塗布液をスピニングコート法により回転数1000rpmの速度で塗布した後30秒間乾燥して層厚が2000 $\text{\AA}$ の記録層を形成した。

記録層上に、さらにAuをDCスパッタリングして層厚1300 $\text{\AA}$ の反射層を形成し、該反射層上に、保護層としてUV硬化性樹脂(商品名:3070、スリーボンド社製)をスピニングコート法により回転数1500rpmの速度で塗布した後、高圧水銀灯にて紫外線を照射して硬化させ層

厚3 $\mu\text{m}$ の保護層を形成した。

このようにして、基板、記録層、反射層および保護層からなる情報記録媒体を製造した。

#### [実施例2]

実施例1において、色素として、前記一般式(I)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-2)2.0gを用いた以外は実施例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

#### [実施例3]

実施例1において、色素として、前記一般式(I)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-7)2.0gを用いた以外は実施例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

#### [実施例4]

実施例1において、色素として、前記一般式(I)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-8)2.0gを用いた以外は実施例1と同様にして情

報記録媒体を製造した。

〔実施例5〕

実施例1において、色素として、前記一般式(1)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-9)2.0gを用いた以外は実施例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

〔実施例6〕

実施例1において、該色素塗布液にさらにクエンチャーとして下記の構造式を有するジインモニウム色素(IRG-023、日本化薬製)0.2gを加えて色素塗布液を調製した以外は実施例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

〔実施例7〕

実施例6において、色素として、前記一般式(1)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-2)2.0gを用いた以外は実施例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

の基板に代えて1600Åの深さの基板を用いた以外は実施例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

〔実施例12〕

実施例11において、色素として、前記一般式(1)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-2)2.0gを用いた以外は実施例11と同様にして情報記録媒体を製造した。

〔実施例13〕

実施例11において、色素として、前記一般式(1)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-7)2.0gを用いた以外は実施例11と同様にして情報記録媒体を製造した。

〔実施例14〕

実施例11において、色素として、前記一般式(1)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-8)2.0gを用いた以外は実施例11と同様にして

〔実施例8〕

実施例6において、色素として、前記一般式(1)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-7)2.0gを用いた以外は実施例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

〔実施例9〕

実施例6において、色素として、前記一般式(1)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-8)2.0gを用いた以外は実施例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

〔実施例10〕

実施例6において、色素として、前記一般式(1)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-9)2.0gを用いた以外は実施例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

〔実施例11〕

実施例6において、グループの深さが900Å

情報記録媒体を製造した。

〔実施例15〕

実施例11において、色素として、前記一般式(1)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに(前記色素I-9)2.0gを用いた以外は実施例11と同様にして情報記録媒体を製造した。

〔実施例16〕

実施例1において、グループの深さが900Åの基板に代えて400Åの深さの基板を用い、色素層塗布液の溶剤として2,2,3,3-テトラフロロプロパノール100ccを2,2,3,3-テトラフロロプロパノール90ccおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル10ccに変えた以外は実施例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

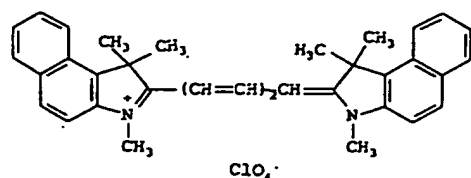
〔比較例1〕

実施例1において、前記一般式(1)で表わされるシアニン系色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに下記の色素A2.0gを用いて色素塗布



液を調製し、そして記録層の層厚2000Åを1300Åに変えた以外は実施例1と同様にして記録媒体を製造した。

色素A:



#### [比較例2]

比較例1において、色素塗布液にさらにクエンチャーとして上記ジインモニウム色素(IRG-023、日本化薬製)0.2gを加えて色素層塗布液を調製した以外は比較例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

#### [比較例3]

比較例1において、前記一般式(I)で表わされるシアニン色素(前記色素I-1)2.0gの

#### [比較例6]

比較例3において、記録層の層厚を1300Åから2000Åに変えた以外は比較例3と同様にして情報記録媒体を製造した。

#### [比較例7]

比較例4において、基板のグルーブの深さを900Åから1600Åに変えた以外は比較例4と同様にして情報記録媒体を製造した。

#### [比較例8]

比較例5において、基板のグルーブの深さを900Åから1600Åに変えた以外は比較例5と同様にして情報記録媒体を製造した。

#### [比較例9]

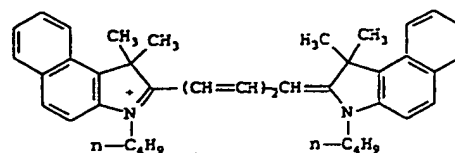
比較例6において、基板のグルーブの深さを900Åから1600Åに変えた以外は比較例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

#### [比較例10]

実施例16において、前記一般式(I)で表わされるシアニン色素(前記色素I-1)2.0gの代わりに上記の色素A2.0gを用いて色素塗

代わりに下記の色素B2.0gを用いて色素塗布液を調製した以外は比較例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

色素B:



#### [比較例4]

比較例1において、記録層の層厚を1300Åから2000Åに変えた以外は比較例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

#### [比較例5]

比較例2において、記録層の層厚を1300Åから2000Åに変えた以外は比較例2と同様にして情報記録媒体を製造した。

布液を調製した以外は実施例16と同様にして情報記録媒体を製造した。

上記実施例および比較例で得られた情報記録媒体について、下記のようにして特性の評価を行った。

#### [情報記録媒体の評価]

##### 1) C/N

上記で得られた情報記録媒体に、波長780nmの半導体レーザー光をNAが0.5の対物レンズを通して照射して媒体の記録層に焦点を結び、溝内にトラッキングしながら、定線速度1.3m/秒、記録パワー7.0mWにて、変調周波数720kHz(デューティー33%)の信号を記録した。そして記録された信号を0.5mWの再生パワーにて再生し、再生時のC/Nを、スペクトルアナライザー(TR4135:アドバンテスト社製)を用いて測定した。

##### 2) 反射率

1)と同じ光学系(装置)を用いて0.5mWの再生パワーで未記録の溝内にトラッキングした

ときに、媒体から戻ってくる反射光量 (X) をフォトディテクターで測定した。次に媒体を取り除いて媒体にあった位置に同じフォトディテクターを置いて入射光量 (Y) を測定した。

そして、 $(X/Y) \times 100 (\%)$  を反射率とした。

### 3) 感度

1) と同じ光学系 (装置) を用いて、4. 5 から 7. 0 mW まで 0. 5 mW ずつ記録パワーを変えながら定線速度 1. 3 m/秒にて CD フォーマット EFM 信号を記録した。記録された信号を 0. 5 mW の再生パワーにて再生し 1 秒間に発生する C1 エラーフレーム数を測定した。C1 エラーフレーム数が 30 未満になる最も小さい記録パワーを感度とした。

上記実施例および比較例で得られた色素層塗布液の組成および上記測定結果を第 1 表に示す。

### 以下余白

第 1 表より明らかなように、本発明の特定のシアニン系色素の記録層を有する情報記録媒体 (実施例 1 ~ 16) は、反射率が顕著に高くかつ C/N についても高い水準を示している。従って、耐光性を向上させるためにクエンチャーを添加した場合も、実施例 6 ~ 15 が示すように高い反射率を維持することができる。また、グループの深さの深い基板を用いた実施例 11 ~ 15 の光ディスクは、さらに記録感度も優れていることが分かる。

一方、反射率が高く、記録再生特性に優れていることで一般的に知られているベンゾインドレニン骨格を有する色素 A および B を用いた光ディスク (比較例 1 および 3) は、実施例に比較すると低い反射率となっており、CD プレーヤーで情報を再生するには充分満足できる反射率とは言えない。さらに、耐光性を向上させる為にクエンチャーの添加 (比較例 2) した場合は、反射率が 70 % を下回る結果となっている。また、グループの深さの深い基板を用いた比較例 7 ~ 9 の光デ

第 1 表

	材料名 色素/クエンチャー	層厚 (Å)	溝深さ (Å)	感度 (mW)	反射率 (%)	C/N (dB)
実施例 1	1/---	2000	900	6	81	52
実施例 2	2/---	2000	900	6	82	50
実施例 3	7/---	2000	900	6	81	50
実施例 4	8/---	2000	900	6	80	51
実施例 5	9/---	2000	900	6	81	50
実施例 6	1/IRG023	2000	900	6	79	52
実施例 7	2/IRG023	2000	900	6	80	50
実施例 8	7/IRG023	2000	900	6	79	51
実施例 9	8/IRG023	2000	900	6	78	51
実施例 10	9/IRG023	2000	900	6	79	51
実施例 11	1/IRG023	2000	1600	5	78	52
実施例 12	2/IRG023	2000	1600	5	79	50
実施例 13	7/IRG023	2000	1600	5	78	51
実施例 14	8/IRG023	2000	1600	5	78	50
実施例 15	9/IRG023	2000	1600	5	78	50
実施例 16	1/---	2000	400	6	80	50
比較例 1	A/---	1300	900	6	73	50
比較例 2	A/IRG023	1300	900	6	69	50
比較例 3	B/---	1300	900	6	73	50
比較例 4	A/---	2000	900	6	72	50
比較例 5	A/IRG023	2000	900	6	68	49
比較例 6	B/---	2000	900	6	71	49
比較例 7	A/---	2000	1600	5.5	69	50
比較例 8	A/IRG023	2000	1600	5.5	68	50
比較例 9	B/---	2000	1600	5.5	68	50
比較例 10	A/---	2000	400	6	71	49

5 6

ィスクは感度は少し上昇するものの、前記実施例 11 ~ 15 のものに比べると感度及び反射率の両方で劣っている。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 柳 川 泰 男

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 久 保 利 昭 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内